

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—161648

⑬ Int. Cl.³
B 32 B 27/32
C 08 J 7/04
C 09 J 3/14

識別記号

庁内整理番号
7166—4 F
7415—4 F
7016—4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)12月16日

発明の数 4
審査請求 未請求

(全 25 頁)

⑮ ポリオレフィン製品

⑯ 特 願 昭55—71605

⑰ 出 願 昭55(1980) 5 月30日

優先権主張 ⑱ 1979年 5 月30日 ⑲ 米国(US)
⑳ 43959

㉑ 発 明 者 アンドリユー・ジョン・キール
バニア・ジュニア
アメリカ合衆国18914ペンシル

㉒ 出 願 人 ローム・アンド・ハース・コン
パニー

アメリカ合衆国19105ペンシル
ヴァニア州フィラデルフィア・
インディペンデンス・モール・
ウエスト(無番地)

㉓ 代 理 人 弁理士 若林忠

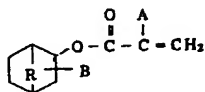
明 細 書

1. 発明の名称

ポリオレフィン製品

2. 特許請求の範囲

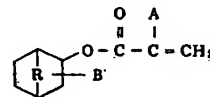
- (1) ポリオレフィン支持層とこれに対する接着剤、
一般式



(式中、A は H 又はメチル、B は H 又はメチル及び R は CH₂、CH(CH₃) 又は C(CH₃)₂ である。)を有するモノマーから選ばれる主モノマーからなるモノマーのビニル添加ラテックスポリマーとからなり、該ポリマーは全表面エネルギーが約 22 ダイン/cm ～ 約 42 ダイン/cm であり、該エネルギーは約 20 ダイン/cm ～ 約 38 ダイン/cm の無極性分散成分と約 15 ダイン/cm までの極性成分を有し、極性成分は全表面エネルギーの約 38 % 以下であり、これによつてポリマーが支持層と安定結合を形成されることを特徴

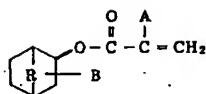
とする製品。

- (2) ポリオレフィン支持層とこれに対する接着剤、
一般式



(式中、A は H 又はメチル、B は H 又はメチル及び R は CH₂、CH(CH₃)、又は C(CH₃)₂、及び 30 % までの架橋性又は自己架橋モノマーである。)を有するモノマーから選ばれる主モノマーからなるモノマーのビニル添加ポリマーとからなり、該ポリマーは全表面エネルギーが約 22 ダイン/cm ～ 約 42 ダイン/cm であり、該エネルギーは約 20 ダイン/cm ～ 約 38 ダイン/cm の無極性分散成分と約 15 ダイン/cm までの極性成分を有し、極性成分は全表面エネルギーの約 38 % 以下であり、これによつてポリマーが支持層と安定結合を形成されることを特徴とする製品。

- (3) ポリオレフィン支持層とこれに対する接着剤、
一般式



(式中、AはH又はメチル、BはH又はメチル及びRは CH_2 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 又は $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 及び20%までのカルボキシル含有モノマーである。)を有するモノマーから選ばれる主モノマーからなるモノマーのビニル添加ポリマーとからなり、該ポリマーは全表面エネルギーが約22ダイン/cm〜約42ダイン/cmであり、該エネルギーは約20ダイン/cm〜約38ダイン/cmの無極性分散成分と約15ダイン/cmまでの極性成分を有し、極性成分は全表面エネルギーの約38%以下であり、これによつてポリマーが支持層と安定結合を形成されることを特徴とする製品。

- (4) 主モノマーがイソボルニルアクリレート又はイソボルニルメタクリレートである特許請求の範囲第1項に記載の製品。
- (5) ポリマーが、イソオクタン、n-ペンタン、

- 3 -

- (11) 更に、ポリオレフィン材料の接着性のビニル付加ポリマー上にコーティングを有する特許請求の範囲第5項に記載の製品。
- (12) 更に、ポリオレフィン材料の接着性のビニル付加ポリマー上にコーティングを有する特許請求の範囲第9項に記載の製品。
- (13) 主モノマーがイソボルニルアクリレート又はイソボルニルメタクリレートである特許請求の範囲第2項に記載の製品。
- (14) ポリマーがイソオクタン、n-ペンタン、1-ヘキサン、ジイソブチレン及びシクロヘキサンに対して0.25g/100ml以上の平均溶解度を有し、かつポリオレフィン材料は処理が施されていない特許請求の範囲第13項に記載の製品。
- (15) 主モノマー又はその混合物が、ポリマーを構成している複数モノマーのうちの20重量%以下を占めている特許請求の範囲第14項に記載の製品。
- (16) ポリオレフィンがポリプロピレンである特許請求の範囲第14項に記載の製品。

- 5 -

- 1-ヘキサン、ジイソブチレン及びシクロヘキサンに対して0.25g/100ml以上の平均溶解度を有し、かつポリオレフィン材料は処理が施されていない特許請求の範囲第4項に記載の製品。
- (6) 主モノマー又はその混合物が、ポリマーを構成する複数モノマーのうちの20重量%以下を占めている特許請求の範囲第5項に記載の製品。
- (7) ポリオレフィンがポリプロピレンである特許請求の範囲第5項に記載の製品。
- (8) 複数のモノマーで構成されるポリマーが主モノマーと副モノマーとからなり、そのうち副モノマー(1種又は混合物)の溶解性パラメータが重量で9.2以下である特許請求の範囲第7項に記載の製品。
- (9) 主モノマー又はその混合物が、少なくともポリマー重量の25%を構成し、かつその溶解性パラメータが8.6以下である特許請求の範囲第8項に記載の製品。
- (10) 更に、第2ラテックスポリマーを含む特許請求の範囲第5項に記載の製品。

- 4 -

- (17) ポリマーが主モノマーと副モノマーとからなる複数モノマーの接着性ラテックスポリマーであつて、副モノマー(1種又は混合物)の平均溶解性パラメータが重量で9.2以下である特許請求の範囲第16項に記載の製品。
- (18) 主モノマー又はその混合物が少なくともポリマーの25重量%を構成し、かつ溶解性パラメータが8.8以下である特許請求の範囲第17項に記載の製品。
- (19) 副モノマーが第四級アンモニウム基又はその塩類を含む特許請求の範囲第18項に記載の製品。
- (20) 更に、第2のラテックスポリマーを含む特許請求の範囲第17項に記載の製品。
- (21) 接着性ラテックスポリマーが全ラテックスポリマー固形分のうちの少なくとも2%を占める特許請求の範囲第20項に記載の製品。
- (22) 更に、ポリオレフィン材料の接着性のビニル付加ポリマー上にコーティングを有する特許請求の範囲第17項に記載の製品。

- 6 -

- 023 更に、ポリオレフィン材料の接着性のビニル付加ポリマー上にコーティングを有する特許請求の範囲第15項に記載の製品。
- 024 主モノマーがイソボルニルアクリレート又はイソボルニルメタクリレートである特許請求の範囲第3項に記載の製品。
- 025 ポリマーがイソオクタン、n-ペンタン、1-ヘキサン、ジイソブチレン及びシクロヘキサンに対して0.25g/100ml以上の平均溶解度を有し、かつポリオレフィン材料は処理が施されていない特許請求の範囲第24項に記載の製品。
- 026 主モノマー又はその混合物がポリマーを構成している複数モノマーのうちの20重量%以下を占めている特許請求の範囲第25項に記載の製品。
- 027 ポリオレフィンがポリプロピレンである特許請求の範囲第25項に記載の製品。
- 028 ポリマーが主モノマーと副モノマーからなる複数モノマーの接着性ラテックスポリマーであつて、副モノマー(1種又は混合物)の平均溶

- 7 -

の範囲第33項に記載の方法。

- 029 更に、ビニル付加ポリマーを接着するポリオレフィンに対して繊維フロックを適用する特許請求の範囲第33項に記載の方法。
- 030 接着性ビニル付加ポリマーを硬化又は乾燥してポリオレフィンをそれに対して適用することを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載の製品を製造する方法。
- 031 接着性ビニル付加ポリマーが材料に適用され、ポリオレフィンがそのポリマーに適用されることを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載の製品を製造する方法。
- 032 ポリオレフィンが繊維フロックである特許請求の範囲第37項に記載の方法。
- 033 ビニル付加ポリマーを含む液体又は発泡体をポリオレフィン材料に適用し、硬化又は乾燥することを特徴とする特許請求の範囲第18項に記載の製品を製造する方法。
- 040 更に、ビニル付加ポリマーを接着するポリオレフィン材料にコーティングを施す特許請求の

- 9 -

解性パラメーターが重量で9.2以下である特許請求の範囲第27項に記載の製品。

- 029 主モノマーはその混合物が少なくともポリマーの25重量%を構成し、かつ溶解性パラメーターが8.8以下である特許請求の範囲第28項に記載の製品。
- 030 更に、第2のラテックスポリマーを含む特許請求の範囲第28項に記載の製品。
- 031 更に、ポリオレフィン材料に接着性のビニル付加ポリマー上にコーティングを有する特許請求の範囲第25項に記載の製品。
- 032 接着性ラテックスポリマーが、全ラテックスポリマー固型分のうちの少なくとも2%を占める特許請求の範囲第30項に記載の製品。
- 033 ビニル付加ポリマーを含む液体又は発泡体をポリオレフィン材料に適用し、硬化又は乾燥することを特徴とする特許請求の範囲第9項に記載の製品を製造する方法。
- 034 更に、ビニル付加ポリマーを接着するポリオレフィンに対してコーティングを施す特許請求の

- 8 -

範囲第39項に記載の方法。

- 041 更に、ビニル付加ポリマーを接着するポリオレフィン材料に繊維フロックを適用する特許請求の範囲第39項に記載の方法。
- 042 接着性ビニル付加ポリマーを硬化又は乾燥してポリオレフィンをそれに対して適用することを特徴とする特許請求の範囲第18項に記載の製品を製造する方法。
- 043 接着性ビニル付加ポリマーを材料に適用し、ポリオレフィンをそのポリマーに適用することを特徴とする特許請求の範囲第18項に記載の製品を製造する方法。
- 044 ポリオレフィンが繊維フロックである特許請求の範囲第46項に記載の方法。
- 045 ビニル付加ポリマーを含む液体又は発泡体をポリオレフィン材料に適用し、硬化又は乾燥することを特徴とする特許請求の範囲第29項に記載の製品を製造する方法。
- 049 更に、ビニル付加ポリマーを接着するポリオレフィン材料にコーティングを施す特許請求の

- 10 -

範囲第45項に記載の方法。

(47) 更に、ビニル付加ポリマーを接着するポリオレフィン材料に繊維フロックを適用する特許請求の範囲第45項に記載の方法。

(48) 接着性ビニル付加ポリマーを硬化又は乾燥して、ポリオレフィンをそれに対して適用することを特徴とする特許請求の範囲第29項に記載の製品を製造する方法。

(49) 接着性ビニル付加ポリマーが材料を適用し、ポリオレフィンをそのポリマーに適用することを特徴とする特許請求の範囲第29項に記載の製品を製造する方法。

(50) ポリオレフィンが繊維フロックである特許請求の範囲第48項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

ポリオレフィン類、特にポリプロピレンは表面が不活性であり、他の物質とは容易に接着しない。燃焼酸化、コロナ放電及び化学的腐蝕のような種々の表面処理法が表面を活性化するために用いら

れ、ある程度の成巧がおさめられている。この発明は、ポリオレフィン表面、詳しく言えば処理を施していない表面、更に詳しく言えば、ぬらすのが困難な、処理の施されていないポリオレフィン表面に接着したポリマーを含む製品に関するものである。前記のポリマーは、ポリマー骨格から伸びている小さな置換基とは別に比較的無極性の置換基と非分極性の置換基とを有するモノマー単位からなるものである。様々な具体例においては、接着性ビニルポリマー、又は接着されたポリマーは、接着剤層、接合剤層、表面層として、あるいはこれらの層の成分としての形をとっている。本発明の具体的な製品例には、不織布、織布及びフロック布があげられ、これらの製品は全て、ポリオレフィンと接着性ポリマー；ポリオレフィン積層物とその他の材料；及び顔料、染料あるいは他の装飾物を接着性ポリマーで結合させた装飾ポリオレフィン；を含むものである。

材料を処理の施されていないポリオレフィン表面に接着するのを促進させるためのプライマー

- 11 -

- 12 -

(下塗り)として、比較的高価な塩素化ポリマー類を使用することが知られている。そのようなポリマーは、強酸又は強い酸化性物質を徐々に放出することによって化学的腐蝕状態にあるものと考えられる。炭化水素樹脂及びポリエチレンの塩素化混合物を、コーティングとポリオレフィンとの接着性改善のための、プライマー、顔料及びインク添加剤として使用することについて、Etterが米国特許第4,070,421号に教示している。カルボキシル基含有ポリオレフィンを塩素化して処理の施されていないポリオレフィン用のプライマーコーティングを形成させることは、米国特許第3,579,485号に教示されている。Menikheim等は米国特許第3,380,844号に、ポリオレフィンフィルムを、塩化ビニリデンポリマー、アクリレートあるいはメタクリレートエステルポリマー、及びアクリル酸あるいはメタクリル酸又はイタコン酸のポリマーによつてコーティングすることを教示している。これらのポリマーはポリオレフィン材料に対して非剥離性の接着をすることが開示

されている。炭素原子数2以上のアルキル基を有するアクリル酸エステルは、これらのポリマー中では完全には満足なものではないことが明らかとなつている。

塩素化ポリマー以外のポリマーもポリオレフィンに接着されている。Agouri等は、米国特許第4,080,405号において、フリーラジカル発生物質によつてポリオレフィンに極性モノマーをグラフトしてポリオレフィン表面のぬれ性を改善する、化学改質法を教示している。MacArthurは、米国特許第3,394,029号において、ポリオレフィン表面をテルペンアクリレート及びN-テルペンアクリルアミドの溶液ポリマーによつてコーティングして、通常用いられているラッカー表面層の接着を改善することを教示している。Chandler等は、米国特許第4,014,645号において、織物製造で用いられるポリオレフィン材料の染色性が、第四級アンモニウム塩を含む自己架橋性ポリマー結合剤でポリオレフィンをコーティングすることによつて増加することを教示している。Emmons等は、

- 13 -

- 14 -

米国特許第4,097,677号において、ポリオレフィンにコーティングするのに有用な、放射線架橋性コーティングであつて、グリコールモノジシクロペンテニルエーテルの不飽和エステルモノマーを含むコーティングを開示している。英国特許第1,177,199号には、酢酸ビニル、エチレン及び不飽和N-メチロールアミドあるいはそのアルキルアミドからなる結合剤を用いて接着された、ポリプロピレン繊維を主要成分として含む不織布を開示している。"ポリプロピレンは、それ自体又は他の材料に接着させることが極めて困難であることはよく知られている"と指摘されている。(第1頁、第53行目参照)。Robinson等は、米国特許第3,241,662号において、活性表面を有する二軸配向ポリプロピレンフィルムであつて、処理の施されていない表面には接着しない感圧性接着剤を前記の活性表面に接着したポリプロピレンフィルムのロールの製造を教示している。このポリマーは、好ましくは炭素原子数が6~12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル

-15-

ポリプロピレン裏張材料からなるタフタカーベットの裏のりづけ用接着剤として有用な、エチレン、酢酸ビニル及び(又は)アルキルアクリレートのコポリマーを含むホット・メルト組成物を教示している。Bastz等の2つの特許、すなわち米国特許第3,931,087号及び同第4,012,560号は、ポリエチレン及びポリプロピレンを含む多数のポリマーの表面に接着する感圧性接着剤として、スルホン酸とアクリル酸あるいはメタクリル酸のエステル類とのコポリマーの使用を教示している。Petersonは、米国特許第3,524,795号において、ポリオレフィンの外部層、及び塩素化ポリエチレン、エチレンと酢酸ビニルとのコポリマー及びエチレンと低級アクリル酸エステル類とのコポリマーのような接着剤により結合されたガスバリアー内部層を用いた層状のバリアー包装用フィルムを教示している。

本発明は、ポリオレフィン表面、詳しく言えば処理の施していないポリオレフィン、更に詳しく言えば処理の施していないポリプロピレン表面に

-17-

あるいはメタクリル酸アルキルエステル約55~95%、不飽和カルボン酸あるいは脂肪族アミド12%まで、及びその他のモノマーからなるポリマーである。Cantor等は、米国特許第3,258,443号において、ポリエチレン及びポリプロピレン上に感圧性接着剤を付着するのに使用することが出来るラテックスについて記載している。このラテックスは、酢酸ビニル1~45%、炭素原子数4~10のアルキル基(数種のアルキル基があげられている。)を有するアルキルアクリレート50~98%及び不飽和カルボン酸1~5%から調製される。炭素原子数4~10のアルキル基は、少なくとも6個の直鎖状炭素原子数を含む。最も好ましいアルキル基は2-エチルヘキシル基である。James等は、米国特許第3,519,531号において、ポリプロピレンフィルムのコーティングに用いる、エチレンとアルケノール酸のビニルエステルとアクリル酸あるいは置換アクリル酸のアルキルエステルとの共重合体を数種開示している。Tall等は、米国特許第3,887,738号において、

-16-

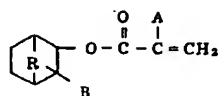
驚異的な接着性を有するポリマーを含む製品について開示するものである。処理の施されていないポリオレフィン、特にポリプロピレンは、それ以外の材料をコーティングしたりあるいは接着したりするのに適した接着剤組成物を見出すことが困難なために、商業的には思つたほどには用いられていない。本発明のビニル付加ラテックスポリマーが処理の施されていないポリプロピレンに対して、意外なことに溶液ポリマーよりもすぐれた接着性を示すのは驚くべきことである。このラテックス系は処理工程中の取扱いも容易であり、また溶媒を用いない点でも極めて望ましいものである。

発明の簡単な記載

この発明は、ポリオレフィン材料、特に処理の施されていないポリオレフィン材料、更に詳しく言えば、処理の施されていないポリプロピレン材料に接着するビニル付加ポリマーに関するものである。前記の材料には、通常ポリプロピレンが用いられている種々の形態、例えば塊状製品、厚板、薄膜、スリットフィルム、織物状スリットフィル

-18-

ム、繊維、切断繊維、ヤーン等がある。前記の付加ラテックスポリマーは、次式



(式中、AはH又はメチル基であり、BはH又はメチル基であり、RはCH₂、CH(CH₃)又はC(CH₃)₂である。)

で表わされる化合物から選択される主モノマー、又はその混合物を少なくとも5重量%含有するモノマーから得られるポリマーである。このポリマーは、表面エネルギーがポリオレフィン材料と安定な結合を形成するような性質をもっている。更に定量的にいうと、このポリマーの全表面エネルギーが約22ダイン/cmから約42ダイン/cmであつて、そのエネルギーは無極性分散成分が約20ダイン/cmから約38ダイン/cmで、極性成分が約38ダイン/cmまで、そしてその極性成分のエネルギーは全表面エネルギーの約38%を超えないことが望ましい。更に、前記のポリマーは

-19-

ある。その他の具体例としては、フロックコーティングを施したポリオレフィンがある。柔軟性のポリオレフィンに対するビニル付加ラテックスポリマーの使用には、ラミネーション(積層成形)があり、織布、フロック加工材料及び薄膜(ポリ塩化ビニルフィルム等)のラミネーションが含まれる。その他の、ビニル付加ポリマーの使用例としては、例えば、ポリプロピレン織布、プロピレンフロックとポリプロピレンプラスチック材料とを含む織布のようなポリプロピレンのための染色コーティングとしての利用がある。別の言い方として、ビニル付加ポリマー接着剤として記載される、接着性ビニル付加ラテックスポリマーは、組成及び分子量を変えることにより低いガラス転移温度(T_g)を有する材料から、ソフトで粘着性で比較的高いT_gのもの、及び硬くて強靱なものあるいは硬くてもろいものまで、所望により得ることが可能である。

この発明は、また前記発明製品を製造する方法にも関するものである。

-21-

低い溶解性パラメータの溶媒(例えば、イソオクタン、n-ペンタン、1-ヘキセン、ジイソブレン及びシクロヘキサン)中での平均溶解度が0.25/100ml以上であることが好ましい。

この発明は、ポリオレフィンと接着性のビニル付加ラテックスポリマーとからなる製品に関するものである。その製品中では、ポリオレフィンはプリントポリオレフィン又は装飾ポリオレフィンのような剛性材料であり、ビニル付加ポリマーは顔料あるいは装飾コーティングの中で用いられるか、又は装飾あるいはコーティングとポリオレフィンとの接合剤として用いられるか、又は織布をポリオレフィンに結合させるための接着剤として用いられる。コーティングは、装飾に加えて、又は装飾以外に別の目的をもっている。その例には、ポリオレフィンに接着された、ポリウレタンあるいはポリエステル発泡体、又はポリ塩化ビニルフィルムがある。その他の目的には、ポリオレフィンの保護、製品に他の性質例えばクッション、バリアー又はすべり止め等の性質を与えることなどが

-20-

詳細な記載

この発明の材料であるポリオレフィンは、詳しく言えばオレフィンポリマー、特に炭素数2~8を有するオレフィンのポリマー、好ましくは炭素数2~5、更に好ましくは炭素数3を有するオレフィンのポリマーからなる。そのようなポリオレフィンには、限定的なものではないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリペンテン及びこれらと他の共重合可能な、少量のモノマーとのコポリマーがある。コポリマーには、繊維繊維製品確認法(the Textile Fiber Products Identification Act)[公法(Public Law)85-897)]により定義されているオレフィン単位を少なくとも85重量%含むコポリマーがあげられる。そのようなポリオレフィンは、繊維、粒状、フィルム、織物及び不織布(例えばスリットフィルム及びスパンボンドポリオレフィン)、ポリオレフィンテープ、シート及び塊状物の形態をとりうる。このポリオレフィンはヒート・セットすることも成形することもできる。二軸配向し

-22-

た、ポリオレフィンフィルム、特に配向したポリプロピレンフィルム等の配向ポリオレフィンも含まれる。最も重要なものは、“処理の施されていないポリオレフィン類”及び更に詳しくいうと“処理の施されていないポリプロピレン”として知られているポリオレフィン類である。上述したように、処理の施されていないポリオレフィン表面は接着することもめらすことも困難である。この困難性は、しばしばポリオレフィン材料上に存在する純粋な炭化水素表面の無極性と疎水性とによるものとされている。ポリプロピレンは特に困難なものとして選出されており、特に処理の施されていないポリプロピレンに接着することの困難な理由は、その表面が本質的にメチル基からなっているという仮説が提出されている。本発明のビニル付加ポリマーは、このめらすことが困難で、かつ接着することが困難な表面に接着する。

本発明の好ましい主モノマーは、イソボルニルアクリレート、及び特に硬さの大きいのはイソボルニルメタクリレートである。

- 23 -

する抵抗性、及び熱安定性並びにポリマー・クリープに対する抵抗性が改善される。添加される架橋性モノマーはポリエチレン性不飽和の共重合可能なモノマー、例えばジビニルベンゼン、ジアリルマレエート、ジアリルフタレート、エチレンジアコールジアクリレートあるいはジメタクリレート、グリセロールトリアクリレート等である。

本発明の架橋されたポリマーを製造する更に好ましい方法は、ポリマーを架橋することのできる形で調製し、ついで別個の工程で通常は材料に対して適用した後に、更に付加反応又は縮合反応のような化学反応によつて架橋するものである。その反応は、ポリマー鎖のモノマー単位中に既に存在している官能基間で起こるか又はポリマー鎖上の官能基と外部架橋剤との反応によつて起こるものである。架橋反応はフリーラジカル開始剤、熱的活性化、放射線、縮合反応における場合には水又は他の小分子を除去すること、大気から水を得ること等によつて開始し得るものである。種々の反応は当該技術分野で公知の紫外線照射や電

- 25 -

95重量%までの、接着性ポリマー中のコモノマーは、公知の不飽和付加重合性ビニルモノマーのいずれかであつてもよい。

この発明のポリマーは、公知のフリーラジカルエマルジョンあるいはラテックス重合法によつて調製される。生成ポリマーの分子量は、重合温度、開始剤濃度と添加方法、連鎖移動剤濃度と添加方法等によつて制御されることが知られているポリマー自体の良好な流動性、及び低い伸展性、即ち接着性ポリマーのレジネス (tackiness) が小さいためには、300,000までの比較的低い分子量が好ましい。強靱さを大きくするためには、分子量に制限のない場合に用いられるエマルジョン重合により300,000以上の分子量が得られ、2百万という値をも得ることができる。ポリマーの更に高い分子量と不溶性は、ポリマーを構成するモノマー中に架橋性モノマーを用いることによつて得られる。架橋により通常、ドライクリーニング溶剤のような溶剤に対する抵抗性が改善され、洗たくにおける水性清浄剤等による化学的攻撃に対

- 24 -

子線キユアリングのような熱又は放射線エネルギーによつて促進させることができる。

広範囲の官能基が、特に外部架橋剤による架橋に有用である。そのような官能基は、約20%までの割合で存在しうるものであるが、0.02%~1.0%が好ましく、0.1%~3%が最も好ましい。アルキルアミド基、アルコキシアミド基及びアルコキシアルキルアミド基(共にモノー及びジ置換体を含む。)を含むペンダントアミド基を有するモノマー単位が有用である。そのような官能基の例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルメタクリルアミド、メチルアクリルアミド等がある。これらの官能基は公知のアミノプラスト化学を利用して外部アミノプラスト(アミノ樹脂)により架橋可能であり、また内部的な相互作用により架橋可能である。この反応は通常はポリマー自体の酸基による触媒作用をも含む、酸触媒作用を用いることにより促進される。その基は通常外部架橋剤として用いられるエポキシ架橋剤により

- 26 -

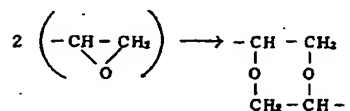
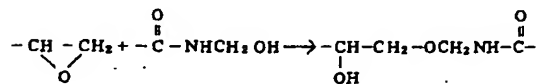
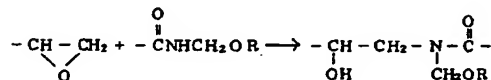
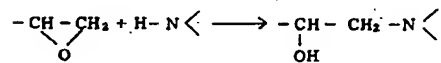
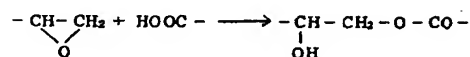
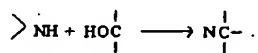
架橋することができ、この場合も酸触媒作用を利用することができる。ポリカルボン酸分子とポリヒドロキシル分子は、小分子であれポリマー分子であれアミド基の架橋剤として有用であり、これも又酸により触媒作用をうける。

水酸基、カルボキシル基又はエポキシ基は交互的にポリマー上に存在していてもよく、これらの基は他のポリマー上のモノマー単位により、あるいは外部架橋剤により架橋される。架橋システムにおいては、メルカプト基を水酸基の代わりに用いることができる。ポリマー水酸基は、酸触媒作用を利用する外部アミノプラストによつて架橋するのが好ましい。ポリマーカルボキシル基は外部エポキシ基により容易に架橋される。この場合には簡単なアミン類、例えばトリエタノールアミンやベンジルジメチルアミンを用いる塩基触媒作用が利用される。ポリマー中のエポキシ基は、ポリカルボン酸化合物により架橋させるのが好ましく、内部(ポリマー中)又は外部の、酸あるいは塩基によつて触媒作用をうける。内部塩基の1例は、

- 27 -

るその他の化合物。

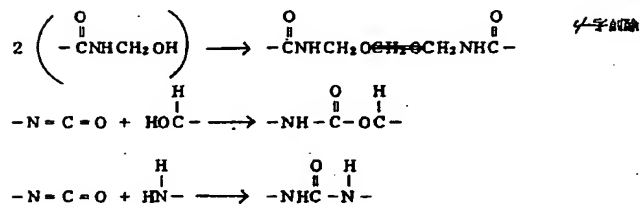
熱及び(又は)触媒作用を用いて行うことのできる潜在的架橋反応の例を下記に示す。



- 29 -

ジメチルアミノエチルメタクリレートのようなアミンモノマー又は第四級アンモニウムモノマーから誘導されるモノマー単位である。更に明確に言うと、コーティングは熱硬化性であつてもよい、すなわち潜在的な架橋を行うものであつてもよい。そのようなポリマーは、それ自体で反応することができるか、又はポリマー鎖中に存在する他の基と反応することができる反応性基を含んでいて、コーティングの加熱時あるいは融解時に架橋するモノマーを用いて作られる。付加ポリマーが関与する場合には、この機能に適したモノマーとしては、以下に例示する架橋性官能基を有するアクリル類がある。アクリル酸；メタクリル酸；アクリルアミド；メタクリルアミド；エポキシアルキルアクリレートあるいはメタクリレート、例えばグリシジルメタクリレート；グリコールのモノアクリル酸エステル；ヒドロキシアルキルアクリレートあるいはメタクリレート、インシアナートアルキルアクリレート及びアミノアルキルアクリレートあるいはメタクリレート、並びに下記に記載す

- 28 -



前記の官能基を有する付加重合性不飽和モノマーは公知である。官能性モノマーの使用は、W.D. Emmons の米国特許第 3,446,777 号、D.H. Clemens の米国特許第 3,150,118 号及び W.D. Emmons と E. Hankins Owens の米国特許第 3,266,930 号に開示されているが、参考のため全てを本明細書に記載する。

好ましい架橋システムは、S.N. Lewis 等が米国特許第 3,678,098 号に教示し、参考のためにここに記載する不飽和第四級アンモニウムモノマーを使用している。Lewis 等の架橋システムに特有の利点はポリオレフィンの室温以下の温度で架橋ができることである。Lewis 等の架橋システム

- 30 -

の他の利点は、それが第四級アンモニウムシステム、従つてカチオン性である点にあり、酸性染料、含金属染料及び直接染料のような染料に特に染まりやすいことである。その他の熱硬化システムも使用することができる。そのようなシステムとしては、Spencerの米国特許第2,648,642に記載されているアミノプラスト-変形アルキッド、Hurwiltzの米国特許第2,978,433号、Falgiatore等の米国特許第3,082,184号、Hurwiltzの米国特許第3,183,282号及びClemens等の米国特許第3,235,622号に記載されている。アミノプラスト-変形アクリル類がある。外部架橋剤を用いる処法は従来この分野で慣用的なものであり、従つて操作法や使用割合もよく知られている。

他の好ましい架橋システムは、ジシクロペンテニル基のような酸化防止性の基を使用するものである。そのような基は、ジシクロペンテニルアクリレートあるいはメタクリレート、及びDCPOEMA及びDCPOEMAのようなモノマーを用いて、以下に記すようにポリマー中へ導入することができる。

- 31 -

分子親和力定数の表を用いて構造式から計算する方法も、IV-339頁に記載されている。Smallの表が便利である。典型的な溶解性パラメーター値を下記の表に示す。

モノマー	溶解性パラメーター
α -メチルスチレン	8.5
2-エチルヘキシルアクリレート	7.8
エチルメタクリレート	8.3
エチルアクリレート	8.8
イソブチルアクリレート	8.5
ブチルアクリレート	8.6 ¹
ブチルメタクリレート	8.2
ビニルエチルエーテル	7.8 ¹
ビニルプロピルエーテル	7.9 ¹
ビニルブチルエーテル	7.9 ¹
ビニル2-エチルヘキサノエート	8.1 ¹
ビニル2-エチルヘキシルエーテル	8.0 ¹
ビニルイソブチルエーテル	7.9 ¹
ビニルメチルエーテル	7.0 ¹
ビニル2,6,8-トリメチル-4-ノニルエーテル	7.5 ¹

- 33 -

主モノマー (Primary monomers) を約5重量%から約25重量%まで使用するときには、副モノマー (Supplementary monomers) の重量%平均での、平均溶解性パラメーターは8.8以下が好ましく、主要モノマーが約25~50重量%では副モノマーの平均溶解性パラメーターは9.2以下が好ましい。主モノマーが約50重量%以上コポリマー中で使用されるときには、任意の共重合性モノマーが用いられる。モノマー及びその他の分子の溶解性パラメーターは、"Polymer Handbook", 第2版、J. Brandrup 及び E.H. Immergut 編、(John Wiley & Sons 社、New York 1975年)、セクション IV、第15部の H.Burrell による、IV-337~359頁、"溶解性パラメーター値" (Solubility Parameter Values) に詳しく記載されているが、参考のために本明細書に記入することにする。Burrell は溶解性パラメーターを定義し、測定法と計算法を記載し、溶解性パラメーターの表と、この性質に関する参照科学文献を掲げている。Burrell の章では、溶解性パラメーターを、基の

- 32 -

ビニルブチルカルビトール	8.7 ¹
ビニルブチレート	8.7 ¹
ヘキシルアクリレート	8.7 ¹
塩化ビニル	7.8 ¹
酢酸ビニル	9.0
ビニルトルエン	9.1
メチルアクリレート	8.9
メチルメタクリレート	9.2 ¹
ビニルプロピオネート	8.9 ¹
マレイン酸ジブチル	9.0
アリルアセテート	9.2
ビニルエチルカルビトール	8.9 ¹
ビニルメチルセルソルブ	9.0
アクロレイン	9.8
スチレン	9.3
無水マレイン酸	13.6
マレイン酸ジエチル	9.9
アクリル酸	12.9 ¹
アクリルニトリル	10.6 ¹
ビニルカルビトール	11.0 ¹

- 34 -

1 は K.L.Hoy の Journal of Paint Technology 第 4 2 巻 7 6 - 1 1 8 頁 (1970) の値。その他は Burrell による値である。

本明細書で用いる“ビニルモノマー”の語句は、ビニリデン基、ビニル基又はビニレン基の少なくとも 1 つを含むモノマーを意味する。これらモノマーの調製は、前記の数種の実施例並びに、Schildknecht の“Polymer Processes” Interscience, New York (1956 年), Blackley の“Emulsion Polymerization”, Wiley, New York (1975 年) のような標準的テキストに示されている。同一方法又は異なる方法によつて調製したビニルポリマーの混合物も本発明で用いることができる。

ポリオレフィンに対する良好な接着性に必要な表面エネルギー論に加えて、特殊用途では一定の硬化温度あるいは軟化温度が望まれる。所望の硬化温度あるいは軟化温度は、硬質性モノマーあるいは軟質性モノマーを主ビニル付加モノマーと共

- 35 -

エネルギーを持たなければならない。適当な表面エネルギーは接着性ポリマーとポリオレフィンとの間に緊密な結合を形成し、かつ異質の液体及びガスが、ポリオレフィン表面上の微視的及び半微視的な割れ目に侵入するのを防ぐために、またその割れ目から除去されるのを促進するために必要であると信じられている。前記の異質物質はポリオレフィンとポリマーとの緊密な接触に対する障害となる。本発明者は接着力の作動に関するどんな理論にも拘束されることを望むものではないが、強い接着は、空気あるいは異質液体の表面からの排除による接触の緊密性の大きさ及びポリオレフィンと接着性ビニル付加ポリマーとの界面での結合力の強さによつて得られると考えられる。この効果は、ビニル付加ポリマーの表面エネルギーの特性を適当にバランスさせることによつて得られるものである。接着性ビニル付加ポリマーの表面エネルギー特性は、接着性ポリマーの平面上に、水とヨウ化メチレンとを別個に一滴ずつ置いて、液体とポリマーとの接触角、すなわち、一つは水

- 37 -

重合させて、所望範囲の硬さあるいは軟さが得られる。この範囲はコポリマーのガラス転移点 T_g によつて制御される。硬さを増加させて、軟化温度を上昇させるためには、コモノマーとしてそのホモポリマーの T_g が主ビニルモノマーの T_g よりも大きいものが用いられる。2 種類の好ましい主モノマーは比較的 T_g 値が高い、すなわち α -ブチルスチレン 130℃、シクロヘキシルメタクリレート 83℃である。 T_g はポリマー硬度の慣例的な判定基準であることが、Flory の「高分子化学の原理」(Principles of Polymer Chemistry), Coronell 大学出版 (1953 年) の特に第 56, 57 頁に記載されている。高分子量ホモポリマーの T_g の一覧表は上述の“Polymer Handbook”, セクション I 等から広く入手できる。 T_g の測定はポリマー試料で行うことができる。 T_g はコポリマーについて計算しうることを、Fox が Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, 第 123 頁 (1956 年) に記載している。

ポリオレフィン材料と安定な結合を形成するためには、接着性ビニル付加ポリマーは適当な表面

- 36 -

とポリマー、他はヨウ化メチレンとポリマーとの接触角を液滴の縁部で測定することで決められる。この 2 つのデータから、接着性ポリマーの全表面エネルギー、このエネルギーのうちの無極性分散成分と極性成分が計算される；このエネルギーは 2 つの成分のみからなり、両者の和が全表面エネルギーとなる。全表面エネルギーは約 22 ダイン/cm から約 42 ダイン/cm の間であつて、そのうち無極性分散成分が約 20 から約 38 ダイン/cm、極性成分が約 1.5 ダイン/cm までであることが好ましい。一般には、極性成分は全表面エネルギーの約 38% を超えないことが好ましい。全表面エネルギーの更に好ましい範囲は約 26 から約 39 ダイン/cm で、そのうち無極性成分が約 22 ~ 36 ダイン/cm で、極性成分が約 1.4 ダイン/cm までである。

更に、接着性ビニル付加ポリマーの、数種の低溶解性パラメーター溶媒、すなわち、イソオクタン、 n -ペンタン、1-ヘキセン、ジイソブチレン及びシクロヘキサンへの溶解度は平均で 0.25%

- 38 -

／100ml以上が望ましいことが認められている。
 このような溶媒に対する平均溶解度は0.35g/100ml以上が好ましく、0.50g/100ml以上が更に好ましい。

ポリオレフィンと接着性ビニル付加ポリマーとの安定な結合は、ハク離接着試験 (Peel adhesion test) によつて示すことができる。下記の180°接着ハク離強度試験法、(クロス・ヘッド速度30cm/minを採用)、好ましくは第二の方法を利用する場合、材料に処理の施されていないポリプロピレンシートを用いたときには、1ポンド／インチ以上の値が安定結合を示す。好ましくは、結合の安定性は、180°ハク離強度(30cm/minでの)が2ポンド／インチ以上であり、更に好ましくは4ポンド／インチ以上乃至5ポンド／インチである。通常、この試験は室温で行われるが、T_gが0℃以上のポリマーの場合には、180°ハク離強度の測定はT_gよりも20℃高い温度で行われる。凝集破壊がみとめられる場合には、試験を行う温度は、ポリプロピレンの凝集破壊がみとめられるか又は

ポリマーのT_gに到達する温度まで下げられる。低温での測定は、例えば-20℃以下のように低いT_gを有する接着性ポリマーにはしばしば必要である。

この発明の特に有用な実施例は、本発明の接着性ビニルポリマーラテックスと他のラテックスとの混合物を含むものである。好ましくは、接着性ポリマーは、混合物のポリマー固型分のうちの少なくとも2%を構成し更に好ましくは10～60%、最も好ましくはラテックスポリマー固型分は20～40%である。この混合物はまた、安定な結合をポリオレフィンと形成するような全表面エネルギーと表面エネルギー成分の値を有することが好ましい。他のポリマー、特に他のポリマーエマルジョンとの混合物においては、他の成分は通常、染色性、架橋性、軟かさ(又は硬さ)等の追加的な望ましい性質を持たせるのに役立つモノマー単位を含むであろう。

ラテックス中の接着性ビニル付加ポリマーは、"そのまま"用いられるか又は慣習的な他成分を用いて処法されて、所定の適用特性あるいは最

-39-

-40-

終用途特性を得ることができる。増粘剤が用いられ、量が都合のよいように調整され、採用される特定の方法での使用に適するような粘稠度(コンシステンシー)が得られる。通常、水性組成物のpHは所望の粘稠度が得られるように調整される。他の望ましい補助成分は、揮発性の水を溶解する有機凍結防止剤である。エチレングリコール及びその他のグリコール類、及びポリプロピレングリコールは、全組成物の約5重量%までの濃度で、この目的に対して特に有効である。一般に約0.1～約5%で加えられる安定化界面活性剤は、安定性を増加させるために望ましい添加剤である。界面活性剤を含むシステムはしばしば泡の発生を少なくするために消泡剤の添加を必要とする。そのような消泡剤はよく知られており、高沸点アルコール類、ポリグリコール類、シリコン液等がある。長期間の安定性を望む場合には、防腐剤又は殺菌剤を通常の微量有効量で使用することができる。特に本発明のガラス転移点の高い組成物では、可塑剤を、ポリマーの20重量%までの少ない割合

で加えると有効である。その他の使用することのできる補助物質には、色調を微分割状態に分散させ、保持するための分散剤、多価金属イオンを制御するための金属イオン封鎖剤、水溶性ゴム、ポリアクリル酸塩類、グリコール類及びポリグリコール類のような湿潤剤、殺微生物剤及び殺菌剤、芳香剤及びマスキング剤、腐蝕防止剤等がある。その他の補助物質は、特に色とポリマーとの安定化のための紫外線吸収剤である。これらの成分は全て、通常8%以下で用いられ、最もよく用いられるのは4%以下である。

不織布

この発明は、ポリオレフィン繊維と上記の接着性ビニル付加ポリマーを含む結合剤とを含有するカーベットの形のような不織布に關するものである。ポリオレフィン特にポリプロピレンを接着することが極めて困難であることはよく知られており、このことは、接着に利用できる繊維の表面積が比較的小さいことから、不織布カーベット地の接着において特に明らかである。ポリプロピレン

-41-

-42-

繊維を主成分として含む不織布は、実質的にポリプロピレン繊維からなるか又はプロピレン繊維のみからなるものを含めて、本発明のポリマーで接着すると意外なほどに強力であつて、従つて多くの工業用のカーペット及び家庭用カーペットに使用すると有益である。これらのカーペットは、接着性ポリマーの苛酷な温度条件、光、湿度その他の気象条件に対する安定性が必要な場合に、屋内-屋外カーペットに特に適している。不織布中の繊維は、規則的に分布されていてもよいし、無秩序分布でもよい。マットは繊維が長さ柔軟性の点で梳き(Carding)操作が行えるような性質のものであれば、梳くことによつて作製することができる。この繊維はポリオレフィンのみからなるものである必要はなく、麻及び綿のような天然織物用繊維、並びにレーヨン、セルロースエステル、ビニル樹脂繊維、ポリアミドやポリエステル等の縮合系ポリマー繊維、等の合成有機織物用繊維あるいはフィラメントを含むものでもよい。布地は一回の梳きで得ることもでき、又最終用途に

- 43 -

あり、引張り強さが約3.5~7g/デニールで、軟化域が115~125℃、融解域が約125~140℃を有するものである。これは70~75℃付近の収縮がわずかに3~5%で、100℃の収縮が約8~12%である。本発明のポリプロピレン繊維は通常ステープル、モノフィラメント及びマルチフィラメント繊維として入手できるものであつて、一般にはアイソクテックのものである。その密度は約0.95~0.96g/ccである。ステープル及びトウ(スライバー)は引張り強さが約3~6.5g/デニールで、密度が約0.90~0.91g/ccであり；モノフィラメントは引張り強さが約3.5よりやや大~約7g/デニールで、密度は前記と同じであり；マルチフィラメント材料は強度が約2.5~8g/デニールと広い範囲にわたり、密度は他と同じである。これらのポリプロピレンは一般に140℃~165℃の範囲で軟化し、典型的なものは160℃~180℃の範囲で融解し、収縮率は100℃で約5%まで、代表例では130℃で5~12%である。

- 45 -

応じて厚みの大きなマットを得るためには、一回梳き布地を多数重ねることが望ましい。そのような形のマットでは、得られる布地の強度が大きくなるように、繊維の配向性について各層が異なつた角度になるようにすることができる。繊維長さは通常は少なくとも約2cmで、約4cmの長さが好ましいが、1cmほどの短いもの及び5cm以上の長いものも場合によつては有用である。繊維デニールの範囲は広くとることができるが、1~3デニールの範囲のものが好ましい。

ポリエチレン繊維には、通常の低密度モノフィラメント繊維があり、代表的なものは密度が約0.92g/ccで引張り強さ(a break tenacity)が1~3g/デニールのものである。この材料は約105~115℃で軟化をおこし、約110~125℃付近で融解をおこし；約75~80℃で5~8%の収縮を示し、約100℃では50~60%の収縮を示す。繊維に有用な他のポリエチレンは、モノフィラメントの結状高密度ポリエチレンであつて、これもフラット繊維として入手可能で

- 44 -

上述のように、高温でのポリオレフィン繊維の収縮のために、他の材料をポリオレフィンに接着するに際して、又はポリオレフィンを結合させるのに用いられる接着剤について行われる、乾燥と硬化は温度に制限をうける。通常は100℃乃至110℃以下の温度が好ましいが、150℃までの温度及び若干の例ではそれより少し高い温度を熱的により安定な繊維について、あるいは熱硬化に際して利用することができる。本発明のポリマーは、乾燥したとき、及び所望により更に硬化させたときに、ポリオレフィンと安定な結合を形成する。本発明者は、これらの接着性あるいは粘着性ポリマーの作動についてのいかなる理論にも拘束されることを望むものではないが、この結果は本発明の接着性ポリマーに特有の表面エネルギー的特性に関連しているものと考えられる。接着性ポリマーと、ポリオレフィン特に処理の施されていないポリオレフィン、詳しく言えばポリプロピレンとの間に生じる結合の強さは、種々の環境下で空気乾燥した後においても高いものである。し

- 46 -

ばしば、100℃までの昇温した温度で乾燥することが望ましい。架橋剤を含むシステムでは触媒を存在させてもよく、触媒と高い温度とが好ましいこともある。より高い温度及びしばしば追加の硬化時間が本発明のポリマーの架橋に用いられ、ポリマー中に自己架橋性あるいは架橋可能なモノマー単位を含ませることによつて、接着性ポリマーが架橋した最終製品が生ずるように調製される。接着性ポリマーによつて架橋が行われ、それに加えて繊維がよくぬらされ、また適当な表面エネルギー特性と低溶解性パラメーターの溶媒に対する溶解性を持つので、接着性ポリマーは繊維上に拡がつてそれをぬらして繊維とからみ合い、繊維の接着された強力な布地が出来上る。

ここに記載した種類の不織布は、衛生及び健康管理布製品、例えばおしめ、衛生綿、病院用掛布、使い捨てシート及びベッドパッドとして、繊維状充填物として、外套裏地として、擬似皮材料として等に使用される。

フロッキング (Flocking)

- 47 -

テムは、架橋性でも非架橋性でも共に、洗たくとドライクリーニング、空気酸化と紫外線、熱分解と昇温時のクリープに対して適度の耐久性をもつよう、最終用途に合うように作られる。すぐれた色保持力と染色の容易性は、第四級アンモニウムモノマー単位を含む、例えば上述のLewla等のものを含む、本発明の接着性ポリマーによつて得られる別の長所である。エマルジョン型のポリマーは、水性システムの安定な取扱い性、清掃の容易性、高分子量に関連した性質が求められるとき、及び他のエマルジョンとの混合の容易性等において特に魅力的である。例えば、染色性第四級アンモニウムモノマー単位はラテックス混合物中にある、混合物がポリオレフィンと安定に結合して、すぐれた染色性を示すものであればよい。

織物の裏張コーティング

タフトカーペット (tufted carpets) の製造においては、接着性ポリマー又はそのポリマーを含む混合物が、一次裏張用、タフトの固定用、二次裏張の接着用、又はカーペットに必要なクッション

フロッキングは、織物用繊維を材料上の接着剤中に埋込んで、通常ピロードあるいはスウェード状の風合と感触をもつ製品を作る方法である。ポリオレフィン埋込み用繊維として用いることも、又基材 (材料) として用いることもできる；どちらで用いる場合でもポリオレフィン本発明の材料である。フロッキング加工法は、接着性ポリマーを含む組成物を用いてコーティングするかプリントした基材を、電場に通して、電場の中で短かい繊維を静電的に接着剤内部へ向けて配向させることによつて行われる。他の方法においては、叩き棒 (a beater bar) で振動を与えることによつて繊維を配向させ埋込みが行われる。更に別の方法は、静電場と叩き棒を組合わせて最適なフロックの配向と密度を得るようにしたものである。この発明の接着性ポリマーを使用すると、柔軟な風合と大きな耐久性を有するフロック布地が特に、自己架橋性システムでも外部架橋性システムでも、反応性官能モノマー単位を含む架橋性接着剤ポリマーを用いた時に容易に得られる。これらのシス

- 48 -

ンとして働く裏張発泡体の接着用として使用される。裏張コーティング織物の他の例は擬似毛皮及びけぼ布地であり、そこでは接着性ポリマーが、タフト及びけぼを固定してすぐれた風合と耐久性を持つた製品の製造に役立つものである。マットレス用ふとんがわ布地は裏張が施されて、風合、その本来の状態、取扱性、プリント性及び布地表面の摩耗性が改善された織物が得られる。本発明の接着性ポリマーを用いて室内装飾布地を裏張する利点には、風合、耐久性及び布表面の摩耗性の改善がある。ポリオレフィンフィルム及び織布又は不織布がこの裏打材料として用いられる。概算によれば、タフトカーペットで用いられる一次裏張の65%はスリット織ポリプロピレンで、20%はスパンボンデッドポリプロピレン不織布で、わずかに15%がジュート (麻) である。現在のところ、カーペットの二次裏張の殆ど全てはジュートであり、いずれもポリオレフィン材料に比べてコストが高くつき、かつ多くの望ましくない性質を有する。しかし、多くの長所があるにもかかわ

- 50 -

- 49 -

らず、ポリオレフィン裏張材料が染色しにくいことは周知のとおりである。そのような裏張を施した表装では“グリンスルー”、即ち、密生表面カバーがしわになつたり、背後に曲げられるとポリオレフィン裏張が目に見え、望ましくない現象を示す。グリンスルーは特に、裏張と表面のヤーン(糸)との彩色の組合せがまずいけば状カーベツで著しい。従つて、上述したように第四級アンモニウムモノマー単位を有すると本発明の接着結合剤とポリプロピレン裏張材料との組合せにより、接着性にすぐれ、かつ染色性が改善される。コーティングしたポリオレフィン裏張を染めると、裏張とその中に密生させた表面糸はしつかりと単一の物体の中に固定され、ポリプロピレン裏張材料は視界から隠されることになる。低温での染色によりすぐれた接着を行うことができるために、染色効率の改善と経済的な操業とが性能を損うことなく行われる。ポリオレフィンに対してすぐれた接着性が得られることに加えて、第四級アンモニウムモノマー単位を有する本発明の接着性ポリマ

- 51 -

て表面カバーを形成させるのに通常用いられる任意のヤーンであり、例えばナイロン、アクリル、ポリエステル、合成品のみの混合物又は合成品と天然繊維との混合物を含むその他のヤーン類がある。

接着性ポリマーが第四級アンモニウムモノマー単位を含む場合には、任意の種類の直接染料及び酸性染料、例えばスルホン化染料を染色に用いることができる。ポリオレフィン裏張材料は表面ヤーンとは別に染色することができるが、又通常は表面ヤーンとポリオレフィン基材とはコーティング工程及び密生処理工程後、同時に染色される。染料濃度はポリオレフィン表面カバーの染色に通常用いられている程度であり、任意の染色法、例えば Kuster 染色法、ベック (beck) 染色法及びプリント法を使用することができる。ポリマーコーティングは少なくとも、表面ヤーンが密生を施した後突出る側のポリオレフィン基材面に適用されるが、密生を施す前又は後にポリオレフィン基材の裏側をコートして、基材に対してヤーン面を

- 53 -

一はすぐれた染料の取得性を示し、その取得は制御することができ、ポリオレフィン裏張材料は表面糸で隠された部分をも染めることができるので、外観が一様となる一方見苦しい裏張を隠すこともできる。

密生させて表面カバーを形成することができるポリオレフィン基質材料は任意の形態のものを使用することができ、それらには、例えばスリット織フィルム及びスパンボンデイドポリオレフィンのようなフィルム、種々の織物及び不織布状のものがある。ポリオレフィンには表面カバー用裏張として用いられるような任意の材料が含まれ、例えばポリエチレン、炭素原子数 2 ~ 6 のオレフィンポリマー、織物繊維製品確認法 (the Textile Fiber Products Identification Act [公法 (Public Law) 85 - 897]) に定義されているオレフィン単位を少なくとも 85 重量百分含むコポリマーがある。ポリプロピレンのスリット織フィルム又はスパンボンデイドフィルムが好ましい。表面ヤーンは、ポリオレフィン材料に密生を施し

- 52 -

更にしつかりと固定することが有用であり、織布又は不織布裏張の場合には、裏張材料を歪とほぐれとに対して安定化させるために有用であることも認められている。二次裏張材料を用いる場合にも、所望により本発明に従つてコーティングと染色を施すことができる。

本発明の卓越した利点の 1 つは防染力を得るために特別の硬化工程を必要としないことである。ポリマーコーティングは水の除去に基づく自己硬化であり、水の除去はコーティングされた基材を環境条件下で乾燥させることにより行われ、あるいは硬化は通常の乾燥法で促進させることができる。他のポリマー結合剤の硬化に通常必要な高温度は避けられ、従つて基材損傷の可能性、即ち、例えば温度がポリオレフィン材料の融点に達した時の問題は避けられる。

更に、染色性の改良によつて得られる良好な基材のマスキング性は表面ヤーン密度を減少させ、種々の彩色に高速で染めることができることが見出されている。従来、材料のマスキングは高い表

- 54 -

面ヤーン密度を必要とし、又他のヤーン層を針で穴あけして裏張の中へとめることを必要とした。そのような方法による費用は今や避けることができる。従つて本発明により、当然に染色性を有していたレーヨン等の繊維の裏張にこれまで一次裏張の用途に限られていた室内装飾用タフタ織物に、ポリオレフィン裏張を使用する途が開かれた。

積層品(ラミネート)

この発明の1実施例では、本発明接着性ラテックスポリマー又はそのポリマーを含む組成物が塊状物体、シート又はフィルムを含む材料にポリオレフィン材料を接着するために用いられる。有用な物体は第2のシート又はフィルムの性質をポリオレフィンフィルムに加えて、両者の望ましい特徴を有する積層品を作ることによつて得られる。例えば、蒸気あるいは湿気のバリアー特性、又は日光保護特性は第2のフィルムによつて改善され、ポリオレフィンは積層の結果として、すべり、強度あるいは摩擦特性係数が改善される。例えば、比較的低温でのフィルムの熱封鎖を改善するため

-55-

他の材料とポリオレフィン材料との両者に適用することができる。後者の場合には例えば接着性ポリマーを、各々適当なローラーで運ばれる二枚の動いているフィルムの間のような二つの材料間で形成されるニップ(間隙)に適用する。どちらの場合でも、ポリオレフィンと他の材料はその間にある接着性ポリマーによつて緊密に接合される。両方の材料がポリオレフィンであつてもかまわないことはもちろんである。

接着性ポリマー組成物は、又は混合物の形で用いられる場合にはその混合物は、積層品が表面を構成しているケースでは、非オレフィン性表面に良好な接着性が得られるように調整される。例えば、他の面が高エネルギーであるか又は極性が大きい場合には接着性ポリマー又は混合物はポリオレフィンとの安定な結合に必要な範囲内に収まるように調整される。

本発明により積層製品を製造するのに用いることのできる材料としては熱可塑性フィルム形成ポリマーが適当であり、例えばポリエチレン(低密

に、又は容易に塗装され、ラッカーをぬられ、プリントされあるいはその他の装飾が施されるコーティングを行うために、プロピレンよりも熱感性の大きい積層品を作ることができる。もちろん、本発明の接着ポリマーは第2のフィルムを必要とせずに、前記のプリント性等を産み出すものであるが、場合によつては別の理由から製作者が第2のフィルムを用いる方を好むこともある。

この発明の製品はポリオレフィン材料、例えばフィルムの一面を本発明の接着性ポリマーでコーティングすることによつて作ることができる。このコーティングは、コポリマーのラテックスをフィルムに対してスプレーすること、ブラシで塗ること、ローラで塗ること、浸すことあるいはその他の方法によつて適用する簡単な操作で行うことができる。その後は水を蒸発させて除き、コポリマーの接着性層を残す。コポリマー接着性層の厚みは重要ではないが、最適な結果は約0.02ミルから約3.0ミルのとき得られる。

別の場合には、接着性ポリマーは他の材料又は

-56-

度及び高密度の両方)、ポリブテン-1、ポリプロピレン、ポリエチレンとポリプロピレンの混合物、ポリプロピレンとポリブチレンの混合物のような炭化水素ポリマーからなる第2のポリオレフィンフィルム；ポリビニルアセテートのような他の(第2の)フィルム；ポリビニルクロリド；ポリビニリデンクロリド；ビニルクロリド/ビニルアセテート分子間ポリマー；ビニルクロリド/ビニリデンクロリド分子間ポリマー；ビニリデンクロリドと、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルとのコポリマー；アルキル、アリール、アルカリル、アラキル又はシクロアルキルアクリレート乃至メタクリレート；アルコキシアルキルアクリレート乃至メタクリレート；ハロアルキルアクリレート乃至メタクリレート、アルキル α -ハロアクリレート；メチルイソプロペニルケトン及びメチルビニルエーテル；ポリビニルプロピオネート；ポリビニルクロロアセテート；ポリビニルナフタレン；ポリエチルビニルエーテル；ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステ

-58-

-57-

ル類及びエチレンテレフタレートとエチレンインフタレートとのコポリエステル；ポリヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリカプロアミド、N-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジバミド、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド及びポリ-（N-ビニルサクシンイミド）のようなポリアミド類；ポリビニルフルオリド；ポリビニリデンフルオリド；ビニルフルオリド／ビニリデンフルオリド分子間ポリマー；ポリクロトリフルオロエチレン；ポリテトラフルオロエチレン；テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの分子間ポリマー；ビニルフルオリド／テトラフルオロエチレン分子間ポリマー；ビニリデンフルオリド／ヘキサフルオロエチレン分子間ポリマー；ポリオキシメチレン、ポリアクリロニトリル；ポリビニルピリジン；アリルグリシジルエーテルのポリマー類；セロファン；セルロースアセテート及びセルロースナイトレートのようなセルロースエステル類；ゴムヒドロクロリド等及び立体規則性ポリプロピレン自体

- 59 -

溶液から導かれる接着性ポリマー上に適用することができる。この型のコーティングは浸すこと、スプレーすること、ブラシ塗りすること、ローラで塗ること、ドクターリング（doctoring）、塗装すること、印刷すること又は他の慣用的方法によつて適用することができる。この発明の接着性ポリマーは、その接着システムとポリプロピレンとを接着する接合層として利用でき、また水ベースシステム又は有機ベースシステムを適用するための湿性ポリプロピレン表面を得るために利用できる。この接合層を得る他の方法はペンキ又はインキ用の結合剤あるいはビヒクル（展色剤）として接着性ポリマーを用いるか、又は本発明の接着性ポリマーを十分な量用いてペンキあるいはインキがポリオレフィン上で良好な接着を行うに必要な表面エネルギー特性を持つように、結合剤又はビヒクルの一部として接着性ポリマーを使用する方法である。所望により行われる乾燥工程と硬化工程は上述したのと同様である。

以下の略号は本明細書において用いられている

- 61 -

がある。

特に望ましいフィルムは、ガスと湿性蒸気の伝達性が低いものである。これらのバリアー層材料は、ポリオレフィン上の接着性ポリマー表面に適用され、例えばビニリデンクロリドポリマー、ビニルクロリドポリマー、ビニリデンフルオリドポリマー及び、それらと他の材料とのコポリマーであつて前者が少なくとも70重量%のもの、又はそれらのホモポリマーに対応するモノマーの組合せがある。ビニルハライドポリマーは、光安定剤、可塑剤、熱安定剤、その他当該技術分野で公知で、そのフィルムに用いて長所を示すような添加剤を含むものでもよい。

液体コーティング

この技術分野でよく知られている種類の装飾用インキとペンキのコーティングは、ポリオレフィンが本発明の接着性ポリマーを含む表面コーティングを有するとき、^{リノ}ポリオレフィンに接着性を示す。同様に、他のフィルムの完全な層又は部分的な層も水性ラテックスあるいは非水性有機溶媒の

- 60 -

ものであり、又コポリマーに有用なモノマーを表わすものである。

CHMA	シクロヘキシルメタクリレート
BA	ブチルアクリレート
VV10	ビニルモノマー VV10 (Shell Chemicals 社)
nDA	n-デシルアクリレート
nDMA	n-デシルメタクリレート
IDA	イソデシルアクリレート
LBuSt	1-ブチルステレン
St	ステレン
C10AM	N-デシルアクリルアミド
EA	エチルアクリレート
VA	ビニルアセテート
2-EHA	2-エチルヘキシルアクリレート
BDA	ブチレンジアクリレート
IDMA	イソデシルメタクリレート
AA	アクリル酸
MMA	メチルメタクリレート
IA	イタコン酸
AN	アクリロニトリル

- 62 -

VC1:	ビニリデンクロリド
AM	アクリルアミド
1,4BDA	1,4-ブチレンジアクリレート
MOA	アクリルアミドとメチロールアクリルアミドの等モル混合物
1,3BDA	1,3-ブチレンジアクリレート
MIPAP	β -メタクリロキシプロピル酸フタレート(混合プロピル基)
DCPOEMA	ジシクロペンテニロキシエチルメタクリレート
DCPOEA	ジシクロペンテニロキシエチルアクリレート
IBOA	イソボルニルアクリレート
IBOMA	イソボルニルメタクリレート
DMF	ジメチルホルムアミド
MEK	メチルエチルケトン
THF	テトラヒドロフラン
PP	ポリプロピレン

以下の実施例は、ポリオレフィン等にポリプロピレンのコーティング又は接着における本発明ポリマーの使用及びそれによつて生産されるコーティングの施された製品を説明するものである。部

-63-

即ちアセテート繊維テープ No 710 (3Mカンパニー) 及び TFE プラスチックフィルムテープ No 5490、3.5 ミルテープ (3Mカンパニー) をこの試験に用いる。テープ試験結果は以下のように評価する: P-パス(合格)、ポリプロピレン材料を離れる結合剤フィルムのロスはない; VSF-極くわずかな破損、テープによりおおわれた場所で微量(約25%まで)の結合剤フィルムの除去あり; SF-わずかな破損、テープによりおおわれた場所で若干量の結合剤フィルム(25-50%)の除去あり; F-破損、テープによつておおわれた場所で50%以上の除去あり。

けしゴム試験では、けしゴム(Efeberhand Faber No 1,01)により3本の連続的こすり線(長さ約2インチ)を、評価するフィルムをコーティングしたポリプロピレン材料面に交叉させてつける。結果は以下のように評価する: P-合格、未コーティングポリプロピレン材料の露見なし; SF-わずかな破損、ポリプロピレン材料の若干の露見あり(約50%まで); F-破損、ポリプロピ

-65-

特開昭55-161648(17)

及び多は特に記載がなければ重量についてのものである。下記の材料及び試験法が、特に他の例又は変更の記載がない限り、各実施例で使用されている。

評価試験

1. 接着

テープ試験、ナイフ及びけしゴム試験並びに接着はく離試験を含む数種の試験を行つてポリプロピレンに対する接着性ビニル付加ポリマーの接着を評価した。

テープ試験は、評価する接着性ポリマーシステムでポリプロピレン材料上にテープ片の一部を張付けるものである。テープ片の残りの部分は、テープの接着されている部分及びポリプロピレン材料の平面と45°の角度に保たれる。次にテープを手ですばやく引つ張る。この操作はポリプロピレン材料上の接着性ポリマーコーティングにナイフでX字型の刻みを入れた後に繰返される。テープは次に刻みの場所に張付けられて、前と同様に45°の角度ですばやく引張られる。2種のテープ、

-64-

レン材料の完全な露見あり。

接着剥離試験は角度180°及び90°(T)で行われる。使用するポリプロピレン材料及び試験条件は各例において記載する。試験用試料は、接着性ラテックスポリマー又はこの混合物をポリプロピレン上の接合層(又はプライマー)としての通常のポリマー(固体ベース上の固体)で、No 30 RDSコーティングロッドを用いてコーティングすることによつて調製される。この層はオープン中180°F/8mmで乾燥して、次に表面層(トップコート)(No 75 RDSコーティングロッド)でコーティングするか、表面層を詳述したように湿性の接合層上に適用する。どちらの場合でも表面層が施された後、試料を180°Fのオープン中に8分間入れ、ついで5-6オンスの縦糸編ナイロン布地に50 psiの圧力下、160°Fで3秒間ラミネートする。1インチ巾の布片がはく離強度試験に用いられる。詳述したように、90°(T)又は180°はく離強度試験は、Instron試験機で指定のクロスヘッドスピードで行われる。試料は全て

-66-

少なくとも10時間環境条件下に保持し、次に試験の1時間前に72°F、相対湿度60の条件下においた。10%以内で一致した2回の試験値を採用し、最初の2回が一致しない場合には、10%以下の平均偏差を得るように3乃至4回の試験を行なう。その他の点については、ASTM試験法D-903の一般法に従う。

2. 溶解度

溶解性は秤量したポリマーフィルム(0.1~0.5g)を20~25mlの水素結合を持たない溶媒に加えて、3日間間歇的にかきまぜた後溶解度を測定することにより行われる。溶解度はフィルムの未溶解部を分離し、乾燥して秤量することにより測定される。溶解性パラメーターが6.8~8.2の範囲の溶媒、すなわち、イソオクタン、n-ペンタン、1-ヘキサン、ジイソブチレン及びシクロヘキサンが用いられた("Polymer Handbook", 第2編, J. Brandrup, E.H. Immergut, J. Wiley and Sons N.Y. 1975年)。溶媒は入手可能のものであり、以下に更に説明する。

-67-

99%, を銅で安定化し、暗所に保存したものを使用する。

- (b) 水はTechnical Amberlite Monobed(登録商標)MB-3イオン交換樹脂(ロームアンドハース社)で使用前に脱イオンする。
- (c) ポリマーフィルムはMylar(登録商標)フィルム上でキャストイングされ、RDSコーティンググロッド(M5-30)を用いて表面の凹凸をとる。
- (d) 接触角の測定は、接触角ゴニオメーターシステム、モデルA100(Rame-Hart Inc., 43 Bloomfield Ave., Mountain Lake, N.J. 07046)を用いて行われる。

水とヨウ化メチレンとの径が2~4mmの小滴を、水平ポリマーフィルム上にマイクロメータヘッドマイクロシリンジによつて載せる。静液滴の前進接触角を直接、モデルA100ゴニオメータによつて測定する。測定は、液滴が環境条件下(22±0.5℃)でポリマー上におかれた直後に行う。各々の接触角値は5回の測定の平均をとる。あるシ

-69-

- (a) 2, 2, 4-トリメチルペンタン(イソオクタン), Reagent ACS Eastman, Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y. 14650.
- (b) ペンタン, 98% Aldrich, Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, Wisc. 53233.
- (c) 1-ヘキセン, 99% Aldrich, 同上.
- (d) ジイソブチレン, (実用向) Eastman.
- (e) シクロヘキサン, ACS Reagent, Aldrich, 同上.

架橋されたポリマー又は架橋性ポリマーについては、溶解度測定は架橋が行われる前に実行されるが、これはポリマーがポリオレフィンに適用される通常の条件である。

3. 接触角の測定と表面エネルギーの決定

D.K.OwensとR.C.WendtがJournal of Applied Polymer Science, Vol.13, 第1741頁(1969年)に示した式がポリマー表面エネルギーの決定に使用される。

物質と機器:

- (a) ジョードメタン(ヨウ化メチレン), Aldrich

-68-

ステムの平均から最大偏差は2°である; 偏差がそれよりも大きい場合(まれである。)には測定回数を多くする。

OwensとWendtが記載しているように、水とヨウ化メチレンの固体に対する接触角の測定から連立方程式が導かれ、それを解いて固体表面エネルギーの極性成分と無極性成分が得られ、全表面エネルギーはこの二成分の和となる。

表面エネルギーを決めるのに用いる式は

$$1 + \cos \theta = 2\sqrt{F_L^D} \left(\frac{\sqrt{F_L^D}}{F_L} \right) + 2\sqrt{F_L^P} \left(\frac{\sqrt{F_L^P}}{F_L} \right) \quad (式1)$$

である。式中、

θ は測定される前進接触角、

F は表面自由エネルギー、

D は F の無極性分散成分を示す肩文字、

P は F の極性成分を示す肩文字、

S は表面が固体と空気との間にあることを示す添字、

L は液体-空気表面に対応する添字である。

-70-

式1はOwensとWendtの式7とは、彼らの“水素結合成分”を極性成分とみる点で及び界面(表面)が飽和蒸気というよりも空気で構成されているとする点で異なるものである。固体の全表面エネルギーは

$$F_g = F_g^D + F_g^N \quad (\text{式2})$$

与えられる。式2中の3種の記号は、それぞれ本明細書では以下のように表示される。すなわち、SEは全表面エネルギー；DCEは表面エネルギーの無極性分散成分；及びPCEは表面エネルギーの極性成分である。計算に使用される分散成分、極性成分及び全表面エネルギーは、水については、それぞれ21.8エルグ/cm²、51.0エルグ/cm²及び72.8エルグ/cm²であり、ヨウ化メチレンについては、それぞれ48.5エルグ/cm²、2.3エルグ/cm²及び50.8エルグ/cm²である〔J.R.Dann, J.Colloid and Interface Science Vol. 32, P302(1970年)を参照されたい。〕。

種々の実施例中のポリプロピレン材料は、“処

理の施されていないポリプロピレン”である。すなわちポリプロピレン表面は、水、有機溶媒及びポリマー類により容易に湿められるように、電気的、化学的又はその他の手段によつて処理されていないものである。種々のポリオレフィン材料について行われた表面エネルギーの測定で下記の値が得られた。

	SE	DCE	PCE
Amoco Fabrics Amoco NA 6011 ポリプロピレンシート	38.6	36.5	2.1
Avison, Olefane Type 3.0 AT2 ポリプロピレンフィルム	38.9	33.4	5.5
Polybac (登録商標)ポリプロピレンスリット織フィルム ラグスクリーン, Potchogue Polymouth Division of Amoco Fabrics	38.5	38.3	0.2
ポリプロピレンシート標準品 Comm- ercial Plastic supply Corporation	35.6	30.1	5.5
Ariaun, Olefane (登録商標) Type 3.0AT2 コロナ処理ポリプロピレンフィルム	44.1	32.5	11.6
EXXon, PP-12B-SHT, 3ミルコロナ処理ポリプロピレン	45.7	28.1	17.6

-71-

-72-

Mobil Chemical Company, 中密度ポリエチレンフィルム, コロナ処理	49.2	15.3	33.9
Mobil Chemical Company, 中密度ポリエチレンフィルム	35.8	29.4	6.4
Volara (登録商標) 発泡体, Valtek, Inc., Lawrence, Mass, ポリエチレン発泡体	39.8	38.8	1.0
エチレン-プロピレン二量体ゴム	33.2	32.0	1.2
Hercules Type B500, 100 ゲージ, 配向ポリプロピレンフィルム	33.9	33.2	0.7
Hercules Electrical Grade N-400 非配向ポリプロピレンフィルム	29.7	24.0	5.7
Norton 60ミル ポリプロピレンシート	38.6	37.4	1.2

重合方法1(エマルジョン)

攪拌機、逆流冷却器、温度計及び適当な導入口を備えた反応容器を窒素で15分間フラッシュする。容器に水300部、過硫酸アンモニウム1部をチャージして、窒素雰囲気下で80℃に加熱する。別の容器に、下記のようなモノマーエマルジョンを調製する。

水

60部

過硫酸アンモニウム 0.13部
Allipal (登録商標) EP-110 10部
(30%) (GAF Corporation)
所望のモノマー(1種又は混合物) 200部

モノマーエマルジョンを、反応温度を80℃〜85℃に維持しながら加熱した容器に連続的に60分間かけて加える。添加終了後、その温度に40分間保つて、ついでポリマーエマルジョンを室温まで冷却して戸迫する。生成物は固形分34.7%でpHは2である。ポリマー固形分の多い生成物を得るためには、最初にチャージする水の量を減少させる。例えば水の初期チャージ量を175部にすると固形分約45%の生成物が得られる。

Allipal EP-110の代わりに、ナトリウムラウリルスルフェート、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、テトラナトリウムN-(1,2-ジカルボキシエチル)-Nアルキル(C₁₀)スルホスクシネート、C₁₀-C₁₂の直鎖状アルコール混合物から導かれるスルホコハク酸の半エステル、ジナトリウム塩、エトキシ化ノニルフェノールから導

-73-

-74-

かれるスルホコハク酸の半エステルのジナトリウム塩のようなアニオン性界面活性剤、又は Abex (登録商標) VA-50 (Alcolac Inc) のようなアニオン性/非イオン性界面活性剤が用いられ、又これらの混合物並びに公知の非イオン性界面活性剤との混合物も用いられる。

重合方法 2 (レドックスエマルジョン)

前記の方法と同じ装置を有する反応容器を窒素で 15 分間フラッシュする。この容器に下記の成分をチャージする。

水	653 部
オクチルフエノキシポリ (39) エトキシエタノール (70%)	9.6 部
硫酸第 1 鉄溶液 (0.1%) テトラナトリウムエチレンジアミンテトラ テトラナトリウムエチレンジアミンテトラ 酢酸溶液 (1%) (Dow Chemical)	45 部 12.5 部
所望のモノマー (1 種又は混合物)	112 部

容器内容物を窒素雰囲気下で 40℃ に温め、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド 0.83 部とナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.23 部とを水 15 部中に含む開始剤種 (シード)

-75-

しながら 10 分間かけて反応混合物に加える。次にポリマーエマルジョンを室温まで冷却し別する。固形分 48.7% で pH 3.0 である。実施例 1 で述べたような他の界面活性剤をオクチルフエノキシポリエーテルの代わりに用いることができる。

重合方法 3 (溶液ポリマー)

攪拌機、還流冷却器、温度計、目盛付添加用漏斗を備えた反応容器を 15 分間窒素でフラッシュする。フラスコにトルエン 15.0 部をチャージして還流加熱する。所望モノマー (1 種又は混合物) 15.0 部と過酸化ベンゾイル 1.5 部の溶液を還流を維持しながら 5 時間以上かけて連続的に徐々に加える。添加終了後、過酸化ベンゾイル 0.08 部をトルエン 5.0 部に入れた液を加えて、還流を更に 3.0 分間つづける。溶液を室温まで冷却する。ポリマー固形分は 42.3% である。

重合方法 4 (パルクポリマー)

実施例 3 と同様装置の反応容器を窒素で 15 分間フラッシュする。このフラスコに所望のモノマー (1 種又は混合物) 5.0 部、及び Luazo (登録

-77-

特開昭 55-161648 (20)

を加える。重合は温度が 14℃ に上ると殆どただちに開始する。温度を 55~60℃ に 20 分間維持し、上記したオクチルフエノキシポリエーテル 9.6 部からなるシード安定剤を水 15 部の中に加える。反応温度を 60~65℃ に調節し、モノマーエマルジョンを 185 分間かけて徐々に加える。モノマーエマルジョンの組成は下記のとおりである。

水	141 部
オクチルフエノキシポリ (39) エトキシエタノール (70%)	48.3 部
所望のモノマー (1 種又は混合物)	1012 部
ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド	7.4 部

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 2 部及び水 112.5 部からなる開始剤溶液を反応容器に、モノマーエマルジョンと一緒に導入する。徐々にこの導入を行い終えた後に、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド 2 部とナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.56 部を水 31 部中に入れた液を反応温度を 60~65℃ に保持

-76-

商標) 79 (Pennwalt, Lucidol Division) 0.25 部をチャージして熱水浴中で 90~95℃ に加熱する。反応温度が 140℃ に上昇した後、Luazo 79 (2-tert-butylazo-2-cyanopropyl) を更に 0.2 部加え、温度を 30 分間 90~95℃ に維持する。フラスコを室温まで冷却して、ポリマーをトルエンで希釈して使用に供する。

重合方法 5 (溶液ポリマー)

冷却器、温度計及びマグネチックスターラーを備えた 50 ml フラスコに所望のモノマー (1 種又は混合物) 1.0 g、トルエン 10.0 g 及び過酸化ベンゾイル 0.05 g をチャージする。チャージしたフラスコを脱気して窒素を充たす操作を 3 回行う。窒素雰囲気下を維持しながら、フラスコを 75~85℃ に 3 時間加熱する。溶液を室温まで冷却する。ポリマー固形分は 48.6% である。

特に記載がない限り、下記の処法が実施例で使用されている。

1. タイコート (Tiecoat)

接着性ラテックスポリマー (45%)	222 g
--------------------	-------

-78-

Cellulose (登録商標) QP4400 } 予めスラリー化 29
水 } 59

アンモニア水溶液 pHが7.5-8.0になるまで

ブルックフィールド粘度 RVF 6/10=5,000-7,000 cps.

2. タイコート混合物 (Tiecoat blends)

接着性ラテックスポリマー及びポリマー-A. 1949
固体ベースで1:1 (51.5% TS)

15% ナトリウムセスキカーボネート溶液 8.09

Cellulose QP 4400 } 予めスラリー化 1.49

水 } 7.09

pH7.0-7.5, ブルックフィールド RVF 6/10=5,000-7,000cps.

3. トップコート処法 (Topcoat Formulation)

ポリマー-A 1679

15% ナトリウムセスキカーボネート溶液 6.79

Cellulose QP 4400 } 予めスラリー化 0.59

水 } 2.59

ブルックフィールド粘度 RVF 6/10=5,000cps.

実施例 1 共重合された酸

処理の施されていない Arisun フィルムと
Polybac (登録商標) スクリム材料を上述の 90°

又は T はく離試験に使用する。ナイロン織物を、
方法 1 で調製した本発明のラテックス状のポリマ
ーとポリマー A とを固形分を等しくなるよう混合
したブレンドによつて接着する。ポリマー A は米
国特許第 3,678,098 号に記載した染色性の架橋型
官能基を用いたコポリマーである。以下の表中の
結果は、コポリマー中の酸により得られる顕著な改
善を示している。硬化 (キュアリング) は溶媒が
水の場合に有益であり、洗たく性又はクリープ耐
性が増強される。

- 79 -

- 80 -

実施例 番号	タイコート 混合物の T はくり強度	Arisun 未処理フィルム				Polybac (登録商標) スクリム			
		10cm ² /in ² (1b/in)		50cm ² /in ² (1b/in)		10cm ² /in ²		50cm ² /in ²	
		未硬化 ¹	硬化 ²	未硬化 ¹	硬化 ²	未硬化 ¹	硬化 ²	未硬化 ¹	硬化 ²
1A	IDMA/IBOA(50/50)/ポリマー-A	6.0 ³	4.1 ⁵	7.0 ³	3.4 ³	7.0 ³	3.8 ³	5.2 ⁷	4.5 ⁷
1B	IDMA/IBOA/AA (49.75/49.75/ 0.5)/ポリマー-A	8.4 ³	4.8 ³	>10 ⁶	6.8 ³	9.7 ³	8.0 ³	6.7 ⁷	5.6 ⁷

1. 試料調製後、その試料を試験前の2日間室温(R.T.)で放置した。
2. 更に10分間230°Fで加熱したこと以外は1の場合と同様である。
3. ナイロン織物に対し接着破壊。
4. ポリプロピレンに対し接着破壊。
5. 混成的なタイコート及びトップコートの接着破壊。
6. プロピレン材料の接着破壊。
7. 混成的な、ポリプロピレンに対する接着破壊及びタイコートのトップコートに対する接着破壊。

- 81 -

実施例番号	タイコート 混合物の T はくり強度	Arisun 未処理フィルム				Polybac (登録商標) スクリム			
		10cm ² /in ² (1b/in)		50cm ² /in ² (1b/in)		10cm ² /in ²		50cm ² /in ²	
		未硬化 ¹	硬化 ²	未硬化 ¹	硬化 ²	未硬化 ¹	硬化 ²	未硬化 ¹	硬化 ²
2A	49.75 IB OA/49.75 IDMA/0.5 AA	8.1							
2B	IB OA/IDMA (1:1)	6.4							
2C	IB OA/IDMA/AA(49.75/49.75/0.5) /ポリマー-A (1:1)	23.2							
2D	IB OA/IDMA/(1:1)/ポリマー-A (1:1)	16.2							
2E	IB OA/IDMA/AA(49.75/49.75/0.5) /ポリマー-A (30:70)	11.5							
2F	IB OA/IDMA(1:1)/ポリマー-A (30:70)	10.4							
2G	ポリマー-A	2.7							
2H	IB OA/IDMA(45/55)/ポリマー-A(1:1)	1.9							
2I	IB OA/IDMA(40/60)/ポリマー-A(1:1)	10.8							
2J	IB OA/IDMA(35/65)/ポリマー-A(1:1)	14.5							

- 82 -

表 I (続き)

実施例番号	タイコート	20 cm/24 (1b/in)	破壊の様様
2K	IBOMA/IDMA(30/70)/ポリマーA(1:1)	23.2	1
2L	IBOMA/IBOA/IDMA/AA(24.9/15/59.90/0.2)	1.4	3
2M	IBOMA/IBOMA/IDMA/AA(24.9/15/59.5/0.2)	2.0	1
2N	2L + ポリマーA(1:1 混合物)	5.3	1
2O	2L + 顔料層での適用	3.8	1
2P	2M + 顔料層での適用	5.4	1
2Q	2N + 顔料層での適用	3.2	2

Norton の 60 ミルプロピレンシートを試験に用いた。接着性ラテックスポリマーは全て方法1により調製した。

1. タイコートのトップコートに対する接着破壊
2. プロピレンに対する接着破壊
3. 造成的なプロピレン接着破壊及びタイコートのトップコートに対する接着破壊

表 II (続き)

実施例番号	タイコート	20 cm/24 (1b/in)	破壊の様様
3G	BA/IDMA/IBOA/AA(12.5/37.3/49.7/0.5)	14.5	4
3H	BA/IDMA/IBOA/AA(6.2/46.6/46.7/0.5)	13.6	4
3I	BA/IDMA/IBOA/AA(6.2/43.5/49.8/0.5)	13.2	2
3J	BA/IDMA/IBOA/AA(0/49.75/49.75/0.5)	13.8	2

実施例3A-3Dは、表に示したようにAvlaun又はPolybac(登録商標)を用いて行つた。

実施例3E-3JはNorton の60 ミルプロピレンシートを用いて行つた。

接着性ラテックスポリマーは全て方法1により調製した。

1. プロピレン接着破壊
2. 混合成材、プロピレン接着破壊及びタイコートのトップコートに対する接着破壊
3. 織物に対する接着破壊
4. タイコートのトップコートに対する接着破壊

表 III

実施例番号	タイコート	20 cm/24 (1b/in)		破壊の様様
		Avlaun	Polybac	
3A	IBOMA/IDMA(45/55)/ポリマーA(1:1)	0.4	1	1.6
3B	IBOMA/IDMA(40/60)/ポリマーA(1:1)	0.1	1	2.5
3C	IBOMA/IDMA(35/65)/ポリマーA(1:1)	0.5	1	5.4
3D	IBOMA/IDMA(30/70)/ポリマーA(1:1)	21.4	3	10.8
3E	BA/IDMA/IBOA/AA(12.5/43.5/43.5/0.5)	12.5	2	
3F	BA/IDMA/IBOA/AA(12.5/40.4/46.6/0.5)	15.6	4	

表 IV

実施例番号	タイコート	20 cm/24 (1b/in)		破壊の様様
4A	IBOMA/IDMA(45/55)	4.7	1	
4B	IBOMA/IDMA(40/60)	6.3	1	
4C	IBOMA/IDMA(35/65)	4.7	1	
4D	IBOMA/IDMA(30/70)	3.5	1	
4E	IBOA/IDMA/AA(49.75/49.75/0.5)	13.1	1	

タイコートは全て方法1によつて調製した。

1. タイコートのトップコートに対する接着破壊

実施例 6

表 VI

コポリマーのポリプロピレン不織布結合剤としての評価

実施例 番号	組 成	添加量 %	3 時間のモジュラス(MD)		洗たく時残存量	
			1b/in	乾 固	43°	60°
6A	BA/IBOMA (60/40)	31	7.5	7.5	>19	>8
6B	BA/IBOMA/AA (58/40/2)	32	7.8	5.2	>19	>8
6C	BA/IBOMA/AA (56/40/4)	30	8.4	3.3	1	5
6D	BA/IBOA (60/40)	44	10.7	>11.0	18	4
6E	IDMA/DCPOEMA (75/25)	45	4.1	3.7	-	>20 ^{1,2}

1. 0.5% Zonyl FSN 固型分/固型分添加剤を用いた。

2. 織物はなわ状になったが糊はしなかった。

実施例 6 E は方法 2 により調製し、他の全てのコポリマーは方法 1 により調製した。

実施例 5

表 V

タイコートの 180° はくり評価 トップコートポリマー A

実施例番号	タイコート	10 cm/mm	破壊の段階
5A	IBOMA/BA (40/60)	2.8	1
5B	IBOA/VV ₁₀ (1:1)	5.6	2
5C	IBOA/VV ₁₀ (30/70)	3.6	3
5D	IBOA/VV ₁₀ (60/40)	4.1	3
5E	IBOA/VV ₁₀ /AA (49.75/49.75/0.5)	7.0	2
5F	IBOMA/IDMA (30/70)	3.5	4
5G	IBOMA/IDMA/AA (49.75/49.75/0.5)	3.0	4

コポリマーは全て方法 1 により調製した。

未処理 Norton 60 ミルポリプロピレンが基材である

実施例 7

表 VII

ポリプロピレン-クレタン発泡体積層品、トップコートポリマー A

実施例 番号	タイコート	接着性成状	破壊の態様	
			破壊の態様	
7A	59.5 IBOMA/40 BA/ 0.5 AA	優秀	クレタン発泡体の破壊	破壊の段階
7B	69.5 IBOA/30 BA/0.5 AA	優秀	クレタン発泡体の破壊	破壊の段階
7C	IBOMA/BA/DCPOEMA (30 /68/2)	良好	ポリプロピレンに対し接着性	破壊の段階
7D	IBOMA/BA/AA (59.3/ 40/0.7)	優秀	発泡体中で破壊性	破壊の段階
7E*	IBOMA/BA/AA (59.3/ 40/0.7)	優秀	発泡体中で破壊性	破壊の段階
7F	IBOA/BA/AA (69.5/30 /0.5)	優秀	発泡体中で破壊性	破壊の段階

* 実施例 7 E はトップコートとしてポリマー A の乾置型のものを用いている。

タイコートポリマーは方法 V によつて調製される。

表 V (続き)

1. ポリプロピレンに対する接着破壊
2. 混成的なタイコートのトップコートに対する接着破壊及び織物に対する接着破壊
3. 織物に対する接着破壊
4. タイコートに対する接着破壊

実施例8 フロック加工プロピレン材料

IBOA-IDMA 接着性ポリマーを含むアクリル酸によるフロック加工結合剤性能改良の実例

処 法

(1) タイコート

ポリマーA	8.4g
IBOA-IDMA(1:1)コポリマー	110g
15% ナトリウムセスキカーボネート	8g
Cellosize QR4400	1.3g
水	6.5g

pHを7.0~7.5にして攪拌すると粘度18,000cps.となる。

同じ処法は IBOA/IDMA/AA(49.75/49.75/0.5) 接着性ポリマーでも用いられる。共に熱的方法No.1により調整される。

(2) トップコート

ポリマーB;ポリマーA(又はポリマーA/B混合物)の硬質型	200g
15% ナトリウムセスキカーボネート	8g
Cellosize QR4400	1.3g
水	2.5g

(1)と同じpHと粘度にする。

- 91 -

接着剤2.5ミル(湿性)のタイコートの適用はガードナーナイフにより行われる。トップコートはガードナーナイフにより湿性接合層上に、ポリプロピレンフィルム上で14ミル、Polybac上で20ミル施される。

湿性トップコートは0.025インチのナイロンフロック(1.5デテール)を用いて叩き棒でフロックが施され、180°Fのオープン中に20分間入れられる。接着剤の耐久性をテストするために水点試験を行う。化学用のスーパーテルでフロックと接着剤とをポリプロピレン材料から削りとり(約径0.5cmの円状)、10滴の水(約2cm径の円状)を前記の削った部分におき、水と10分間接触させた後、水と接触しているフロック試料を、化学用スーパーテルを用いてむしりとりることによって定性的に接着性の評価を行う。

- 92 -

実施例 8

実施例番号	タイコート	トップコート	接着性能
8A	IBOA/IDMA(1:1) ポリマーAとの混合物	ポリマーB	不十分 ¹
8B	IBOA/IDMA(1:1) ポリマーAとの混合物	ポリマーA/ ポリマーB 1/1混合物	不十分 ¹
8C	IBOA/IDMA/AA (49.75/49.75/0.5) ポリマーAとの混合物	ポリマーB	良好 ²
8D	IBOA/IDMA/AA (49.75/49.75/0.5) ポリマーAとの混合物	ポリマーA/ ポリマーB 1/1混合物	良好 ²

同じ結果はArisunフィルム及びPolybac(登録商標)の両者についても得られる。

1. 不十分 - 水に被覆されたフロックを施した場所の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{3}{4}$ が膨潤し、スーパーテルによつてポリプロピレン材料から容易にむしりとられ、ポリプロピレンに対して接着破壊を示す。
 2. 良好 - 水に被覆された結合剤には実質上膨潤はみられず、ポリプロピレンに対して良好な接着性を有する。
- フロック加工物と結合剤を除去するためには、

- 93 -

結合剤を引き裂く必要がある。

実施例9

表 II

エマルジョンポリマーと溶液ポリマーとの180°はくり強度の比較

実施例番号	タイコート	調製方法	200cm ² /in ² (14/in) 室温
9A	IBOA/IDMA(1:1)	1	6.4
9B	IBOA/IDMA(1:1)	5	1.9
9C	IBOA/IDMA/AA(49.75 /49.75/0.5)	1	8.1
9D	IBOA/IDMA/AA(49.75 /49.75/0.5)	5	2.2

ポリマーAをトップコートに用いる。トップコートに対するタイコートは全て破壊される。材料は60ミルNortor未処理ポリプロピレンである。

- 94 -

実施例10 表面エネルギーと溶解性

種々の接着性ポリマーの表面エネルギー特性と溶解度を下記の表に示す。

接着性ポリマー (実施例番号)	SE	DCE	PCE	平均溶解度 g/100ml
2A	30.2	22.7	7.5	
2B	24.1	20.8	2.3	
3E	21.9	21.2	0.7	
3F	25.8	24.3	1.5	
3J	30.2	22.7	7.5	
4D	26.9	25.2	1.7	
4E	30.2	22.7	7.5	
5B				0.82
5F	27.0	18.0	9.0	
5H	26.9	25.2	1.7	
6C	38.6	29.1	9.5	
6D	22.5	17.4	5.1	
6E				0.81
7A	37.9	24.1	13.8	0.52
7B				1.08
7C				0.28
7D				0.45
7E				0.45
7F				1.08

-95-

実施例11 その他の接着組成物

未処理ポリプロピレンに対しすぐれた接着性を有するその他のポリマーを下記の表に示す。

実施例番号	組 成	試験方法
11-1	IDMA/IBA/IBOA/AA(35/30/34.5/0.5)	1
11-2	IBMA/IDMA/IBOA/AA(30/35/35/0.5)	1
11-3	BA/IBOMA/IDMA(25/10/65)	1
11-4	BA/IBOMA/IDMA(20/20/60)	1
11-5	IBOMA/BA/AA(70/24/6)	1
11-6	IBOMA/BA/AA(80/14/6)	1
11-7	IBOMA/BA/AA(44/50/6)	1
11-8	IBOMA/BA/VA/Quat ¹ (39/29/29/3)	1
11-9	IBOMA/BA/St/Quat ¹ (39/29/29/3)	1
11-10	IBOMA/BA/Quat ¹ (58/39/3)	1
11-11	IDA/IBOMA(1:1)	1
11-12	IDA/IBOMA(25/75)	1
11-13	BA/IBOMA/AA(47/47/6)	1
11-14	BA/IBOMA/DCPOEMA(65/25/10)	1
11-15	BA/IBOMA/DCPOEMA(68/30/2)	1
11-16	BA/BMA/IBOMA/DCPOEMA(53/30/15/2)	1

-96-

11-17	BA/IBOMA/AA(40/59.5/0.5)	2
11-18	IDMA/DCPOEMA(90/10)	2
11-19	IDMA/2EHA/DCPOEMA(50/25/25)	2
11-20	IDMA/2EHA/DCPOEMA(80/10/10)	2
11-21	IDA/BA/DCPOEMA(56/19/25)	2
11-22	IDMA/DCPOEA(75/25)	2
11-23	W10/DCPOEA(75/25)	2
11-24	BA/DCPOEMA/BDA(49.75/49.75/0.5)	1
11-25	DCPOEMA/BDA(99.5/0.5)	1

1. このものは米国特許第3,678,098号の第四級アンモニウムモノマーの塩(先に引用した)である。ここで作られるポリマーはポリプロピレンに対して、すぐれた染色性と接着性を有する、DCPOEMA, DCPOEA 及び第四級アンモニウム(quat)モノマーを用いたポリマーは架橋性である。

特許出願人 ローム アンド ハース コンパニー
代 理 人 若 林 忠

-97-

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.